



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08G 77/38, C09D 183/06</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/03110</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>30. Januar 1997 (30.01.97)</b></p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/03036</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>11. Juli 1996 (11.07.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten:  <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> <div>195 25 562.3      13. Juli 1995 (13.07.95)      DE</div> <div>195 41 838.7      9. November 1995 (09.11.95)      DE</div> </div> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>DAUTH, Jochen [DE/DE]; Piracherstrasse 78, D-84489 Burghausen (DE). DEUBZER, Bernward [DE/DE]; Virchowstrasse 14, D-84489 Burghausen (DE). MAHR, Günter [DE/DE]; Anton-Riemerschmid-Strasse 3, D-84489 Burghausen (DE). GRATZL, Petra [DE/DE]; Moos 13 1/2, D-84577 Tüßling (DE). OTT, Monika [DE/DE]; Erlenstrasse 8, D-84533 Haiming (DE).</b></p> <p>(74) Anwälte: <b>DEFFNER-LEHNER, Maria usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralabteilung PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</b></p> </p></td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/03036</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>11. Juli 1996 (11.07.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten:  <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> <div>195 25 562.3      13. Juli 1995 (13.07.95)      DE</div> <div>195 41 838.7      9. November 1995 (09.11.95)      DE</div> </div> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>DAUTH, Jochen [DE/DE]; Piracherstrasse 78, D-84489 Burghausen (DE). DEUBZER, Bernward [DE/DE]; Virchowstrasse 14, D-84489 Burghausen (DE). MAHR, Günter [DE/DE]; Anton-Riemerschmid-Strasse 3, D-84489 Burghausen (DE). GRATZL, Petra [DE/DE]; Moos 13 1/2, D-84577 Tüßling (DE). OTT, Monika [DE/DE]; Erlenstrasse 8, D-84533 Haiming (DE).</b></p> <p>(74) Anwälte: <b>DEFFNER-LEHNER, Maria usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralabteilung PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</b></p> </p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/03036</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>11. Juli 1996 (11.07.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten:  <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> <div>195 25 562.3      13. Juli 1995 (13.07.95)      DE</div> <div>195 41 838.7      9. November 1995 (09.11.95)      DE</div> </div> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>DAUTH, Jochen [DE/DE]; Piracherstrasse 78, D-84489 Burghausen (DE). DEUBZER, Bernward [DE/DE]; Virchowstrasse 14, D-84489 Burghausen (DE). MAHR, Günter [DE/DE]; Anton-Riemerschmid-Strasse 3, D-84489 Burghausen (DE). GRATZL, Petra [DE/DE]; Moos 13 1/2, D-84577 Tüßling (DE). OTT, Monika [DE/DE]; Erlenstrasse 8, D-84533 Haiming (DE).</b></p> <p>(74) Anwälte: <b>DEFFNER-LEHNER, Maria usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralabteilung PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</b></p> </p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: <b>(METH)ACRYLOXY GROUPS-CONTAINING ORGANOSILICIC COMPOUNDS, THEIR PREPARATION AND USE</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>(METH)ACRYLOXYGRUPPEN AUFWEISENDE ORGANOSILICIUMVERBINDUNGEN, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG</b></p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> <math display="block">\text{A}_a \text{R}_b \text{SiX}_c \text{O}_{4-\frac{a+b+c}{2}} \quad (\text{I})</math> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>(a)</p> </div> </div>				
<p>(57) Abstract</p> <p>New (meth)acryloxy groups-containing organosilicic compounds are disclosed with units having the formula (I), in which R are the same or different and stand for a monovalent, optionally halogenated hydrocarbon rest with 1 to 18 carbon atoms per rest or a rest having the formula -R'-[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>o</sub>-[OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>p</sub>-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>q</sub>-OR'', in which X are the same or different and stand for a chlorine atom or a rest having the formula -OR<sup>1</sup>, in which R', R'', R<sup>1</sup>, o, p and q have the meaning given in the first claim, a equals 0 or 1, b equals 0, 1, 2 or 3, c equals 0, 1, 2 or 3 and the sum a+b+c ≤ 4, and A stands for a rest having the formula (a), in which z equals 1, 2, 3, 4 or 5, R<sup>2</sup> stands for a linear or branched alkylene rest with 1 to 8 carbon atoms per rest, that may optionally contain ether, amine, sulphide, ester, amide, urea and urethane groups, R<sup>3</sup> stands for a hydrogen atom or a methyl rest, and Y are the same or different and stand for a hydrogen atom or a linear or branched alkyl rest with 1 to 6 carbon atoms per rest or have the meaning given in the first claim, provided that at least one rest A be contained in each molecule.</p>				

### (57) Zusammenfassung

Neue (Meth)acryloxygruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen mit Einheiten der Formel (I), wobei R gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest oder einen Rest der Formel  $-R'-[OCH_2CH_2]_o-[OCH(CH_3)CH_2]_p-[O(CH_2)_4]_q-OR''$  bedeutet, X gleich oder verschieden ist, ein Chloratom oder ein Rest der Formel  $-OR^1$  ist, wobei R', R'', R<sup>1</sup>, o, p und q die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, a 0 oder 1, b 0, 1, 2 oder 3, c 0, 1, 2 oder 3 und die Summe a+b+c ≤ 4 ist und A ein Rest der Formel (a) ist, wobei z 1, 2, 3, 4 oder 5, R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest, der gegebenenfalls Ether-, Amin-, Sulfid-, Ester-, Amid-, Harnstoff- und Urethangruppen enthalten kann, R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und Y gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest oder die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest A je Molekül enthalten ist, werden beschrieben.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

- 1 -

**(Meth)acryloxygruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, deren Herstellung und Verwendung**

Die DE-B 2 335 118 (veröffentlicht am 2. November 1978, E. R. Martin, SWS Silicones Corp.) bzw. die korrespondierende US-A 3,878,263 betrifft gegebenenfalls substituierte Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane. Die Siloxanpolymere können als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Copolymeren eingesetzt werden, die Organopolysiloxansegmente enthalten und die als Beschichtungsmassen Verwendung finden. Außerdem können diese acrylatfunktionellen Siloxanpolymeren als Schlichtemittel und als Schutzüberzugsmassen für Papier und Gewebe dienen. Diese Produkte sind jedoch zur Herstellung abhäsiver Beschichtungsmittel ungeeignet. Die linearen diacrylatmodifizierten Polysiloxane gemäß DE-B 2 335 118 weisen zudem definitionsgemäß Alkoxygruppen auf, die hydrolytisch abgespalten werden können und zur weiteren Vernetzung der Polysiloxane unter Verschlechterung der für eine Beschichtungsmasse wichtigen elastischen Eigenschaften führen.

Gemäß US-A 4 503 208 (ausgegeben 5. März 1985, Samuel Q. S. Lin et al., Loctite Corporation) werden Acryloxygruppen aufweisende Organopolysiloxane in einer Hydrosilylierungsreaktion durch Umsetzung von Organopolysiloxan mit Si-gebundenem Wasserstoff mit Propargyl(meth)acrylat erhalten. Der zur Herstellung des

- 2 -

Propargyl(meth)acrylates eingesetzte Propargylalkohol weist eine verhältnismäßig hohe Toxizität auf, und die Veresterung von Propargylalkohol mit (Meth)acrylsäure ergibt schlechte Ausbeuten.

Aus EP-A 130 731 (offengelegt 9. Januar 1985, Samuel Q. S. Lin et al., Loctite Corporation) bzw. aus der korrespondierenden CA-A 1,242,447 ist die Umsetzung von Organopolysiloxan mit Si-gebundenem Wasserstoff mit Beta-(allyloxy)ethylmethacrylat in Gegenwart eines Hydrosilylierungs-Katalysators bekannt. Hierbei werden Methacryloxygruppen aufweisende Organopolysiloxane erhalten. Acryloxygruppen aufweisende Organopolysiloxane sind durch analoge Umsetzung nicht selektiv erhältlich, da die Hydrosilylierung sowohl am Acryl- als auch am Allylrest auftritt.

In DE-C 3 820 294 (veröffentlicht am 5. Oktober 1989, Christian Weitemeyer et al., Th. Goldschmidt AG) bzw. in der korrespondierenden US-A 4,978,726 werden neue Polysiloxane mit über SiC-Gruppen gebundenen (Meth)acrylsäure- und Monocarbonsäureestergruppen und deren Verwendung als strahlungshärtende abhäsive Beschichtungsmittel beschrieben. Die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane sind dadurch erhältlich, daß man epoxifyfunktionelle Organopolysiloxane zunächst mit (Meth)acrylsäure und anschließend mit einer Monocarbonsäure, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen ist, in solchen Mengen umgesetzt, daß alle Epoxidgruppen verestert werden. Dabei entstehen durch Öffnung des Epoxidringes (Meth)acrylsäuremonoester mit einer vicinalen Hydroxylgruppe. Die Produkte werden zumeist bei 100°C über 30 Stunden hergestellt, wobei sie mit tiefgrüner Färbung anfallen. Durch die extremen Syntheseparameter muß das Acrylatsystem entsprechend inhibiert werden, damit keine thermische Vernetzung

- 3 -

eintritt. Die (Meth)acrylsäure wird zudem in mindestens vierfachem Überschuß zugesetzt, der nach der Reaktion destillativ entfernt werden muß. Die zur Herstellung der epoxifyfunktionellen Polysiloxane verwendeten ungesättigten Epoxide Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether weisen eine verhältnismäßig hohe Toxizität auf. Außerdem ist dem Fachmann verständlich, daß durch die vicinalen Hydroxygruppen und den damit verbundenen polaren Wechselwirkungen keine stabilen Trennkräfte bei der Verwendung als abhäsive Beschichtungsmittel zu erreichen sind.

Gemäß US 4 294 974 (ausgegeben 13. Oktober 1981, A.R. Le Boenf, American Optical Corporation) werden hydrophile über (Meth)acrylatgruppen vernetzbare Polysiloxane beschrieben. Diese Produkte sind zur Herstellung abhäsiver Beschichtungsmittel ungeeignet.

Aus EP-A 281 718 (offengelegt 14. September 1988, E. Cahivenc, M. Gay, Rhone Poulenc) bzw. aus der korrespondierenden US-A 4,940,766 ist bekannt, daß Polysiloxane mit Hydroxyalkylgruppen durch Umesterung mit (Meth)acrylsäurealkylestern unter Zinnkatalyse entsprechend mit (Meth)acrylsäureestergruppen funktionalisiert werden können.

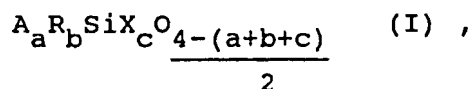
In US 4 348 454 (offengelegt am 2. März 1981, R. F. Eckberg, General Electric Company) werden (Meth)acrylsäureester modifizierte Polysiloxane durch Umsetzung von Polysiloxanen mit Alkylchloridgruppen und (Meth)acrylsäure unter Zusatz von Chlorwasserstoff neutralisierenden Basen erhalten.

Es bestand die Aufgabe, (Meth)acryloxygruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen bereitzustellen, die in einem einfachen Verfahren mit hoher Selektivität, unter Verwendung

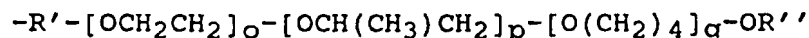
- 4 -

leicht zugänglicher Ausgangsstoffe und unter Vermeidung der thermischen Polymerisation von (Meth)acrylestergruppen und einer Verfärbung der Organosiliciumverbindungen hergestellt werden können. Weiterhin bestand die Aufgabe, (Meth)acryloxygruppen aufweisende Organopolysiloxane bereitzustellen, welche bei Einwirkung von Licht mit Radikalinitiatoren rasch vernetzen. Es bestand weiterhin die Aufgabe, (Meth)acryloxygruppen aufweisende Organopolysiloxane bereitzustellen, die zur Herstellung von Überzügen eingesetzt werden können. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind (Meth)acryloxygruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen mit Einheiten der Formel



wobei R gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest oder einen Rest der Formel



bedeutet, wobei

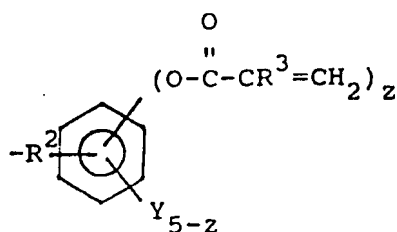
R' ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

R'' ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest oder ein Rest der Formel

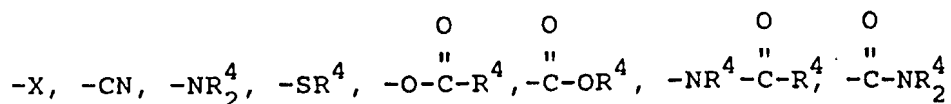
$-\text{CO}-\text{R}'''$  ist, wobei R''' ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest ist,

- 5 -

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100,  
 p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 und  
 q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist,  
 mit der Maßgabe, daß die Summe  $o+p+q > 0$  ist,  
 X gleich oder verschieden ist, ein Chloratom oder ein Rest  
 der Formel  $-OR^1$  ist,  
 wobei  $R^1$  einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je  
 Rest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein  
 kann, bedeutet,  
 a 0 oder 1,  
 b 0, 1, 2 oder 3,  
 c 0, 1, 2 oder 3  
 und die Summe  $a+b+c \leq 4$  ist und  
 A ein Rest der Formel



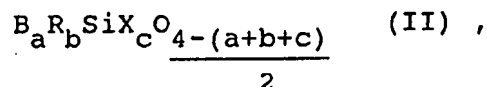
ist, wobei  $z$  1, 2, 3, 4 oder 5,  
 $R^2$  einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8  
 Kohlenstoffatom(en) je Rest, der gegebenenfalls Ether-,  
 Amin-, Sulfid-, Ester-, Amid-, Harnstoff- und Urethangruppen  
 enthalten kann,  
 $R^3$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und  
 Y gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder  
 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6  
 Kohlenstoffatom(en) je  
 Rest,



- 6 -

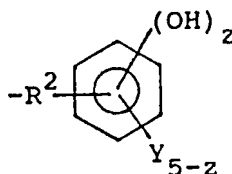
oder  $-\text{NO}_2$  bedeutet, wobei X die oben dafür angegebene Bedeutung hat und  $\text{R}^4$  die Bedeutung von R hat, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest A je Molekül enthalten ist.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acryloxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß Organosiliciumverbindungen (1) mit Einheiten der Formel



wobei R, X, a, b und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben und

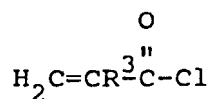
B ein Rest der Formel



ist, wobei  $\text{R}^2$ , Y und z die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest B je Molekül enthalten ist,

mit (Meth)acrylsäurechlorid (2) der Formel

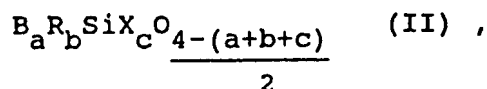




- 7 -

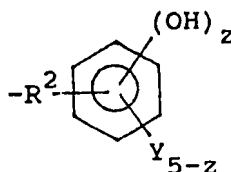
wobei  $R^3$  ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest ist,  
in Gegenwart von Basen (3) umgesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein weiteres Verfahren zur  
Herstellung von (Meth)acryloxygruppen aufweisenden  
Organosiliciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß  
Organosiliciumverbindungen (1) mit Einheiten der Formel



wobei X, R, a, b und c die oben dafür angegebene Bedeutung  
haben und

B ein Rest der Formel



ist, wobei  $R^2$ , Y und z die oben dafür angegebenen Bedeutung  
haben,

mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest B je Molekül  
enthalten ist,

mit (Meth)acrylsäuren in Gegenwart von sauren Katalysatoren  
(4) verestert werden.

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen besitzen  
vorzugsweise ein durchschnittliches Molekulargewicht  $M_n$  von  
500 bis 1 000 000 g/mol, bevorzugt 5 000 bis 150 000 g/mol  
und vorzugsweise eine Viskosität von 10 bis 1 000 000  
 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei 25 °C, bevorzugt 20 bis 100 000  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei  
25 °C.

- 8 -

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert. Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest. Bevorzugt ist der Methylrest.

Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

Beispiele für Reste R' sind Alkylreste der Formel

$$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-, -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

Bevorzugte Reste für R'' sind ein Wasserstoffatom, der Methyl- und der n-Butylrest.

Ein bevorzugter Rest für R''' ist der Methylrest.

Bevorzugt sind o, p und q 0 oder eine ganze Zahl von 3 bis 35, mit der Maßgabe, daß die Summe  $o+p+q > 0$  ist.

- 9 -

Beispiele für Alkylreste  $R^1$  sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butylreste. Bevorzugt sind der Methyl- und Ethylrest.  
 Beispiele für Alkylreste  $R^1$ , die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sind, sind der Methoxyethyl- und Ethoxyethylrest.

Beispiele für Reste  $R^2$  sind Alkylreste der Formel  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



und substituierte Alkylreste der Formel

O

"

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,



O

"

O

"

$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}-\text{O}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-$



O

"

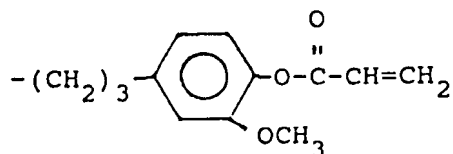
O

"

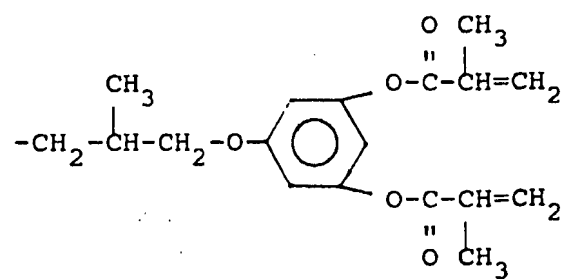
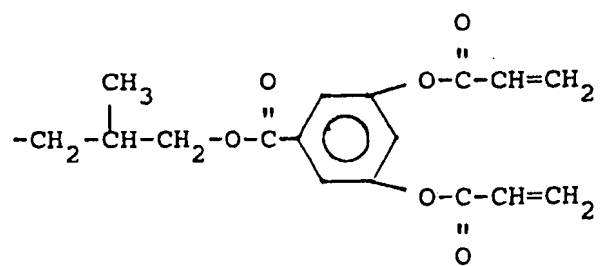
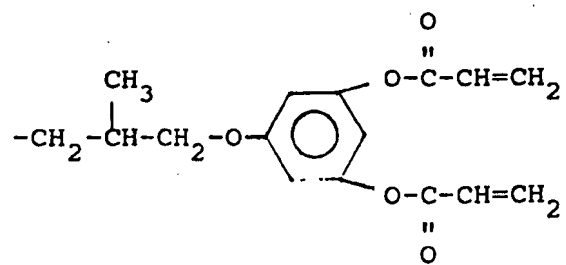
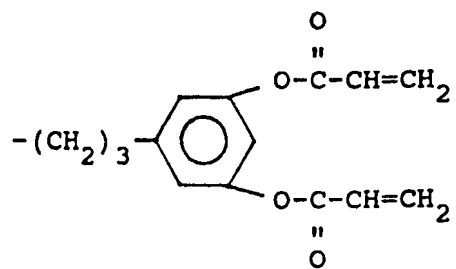
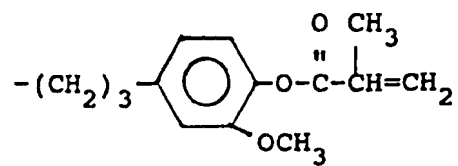
$-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}-\text{O}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-$ .

Bevorzugt ist der Rest  $R^3$  ein Wasserstoffatom.

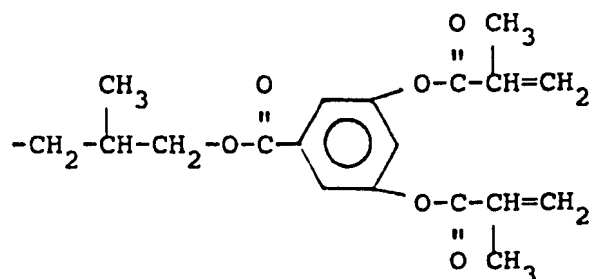
Beispiele für Reste A sind solche der Formel



- 10 -



- 11 -



In Formel (I) und (II) ist c bevorzugt 0.

In Formel (I) und (II) ist vorzugsweise

a durchschnittlich 0,01 bis 1,0,

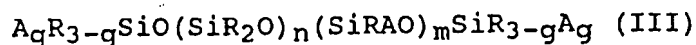
b durchschnittlich 0,0 bis 3,0,

c durchschnittlich 0,0 bis 3,0 und

vorzugsweise die Summe a+b+c durchschnittlich 0,1 bis 4,0.

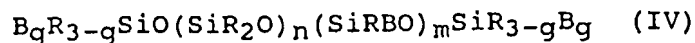
Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen Organopolysiloxane.

Bevorzugt als (Meth)acryloxygruppen auweisende Organopolysiloxane sind solche der Formel



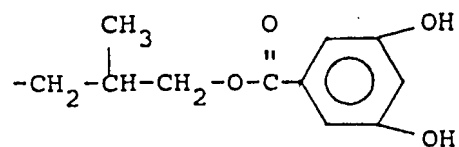
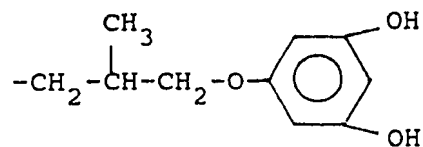
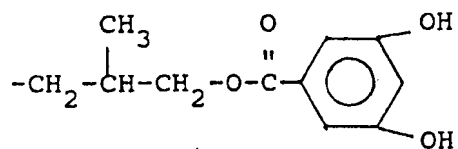
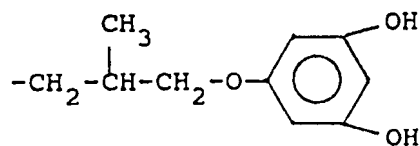
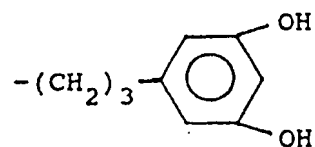
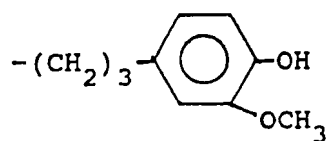
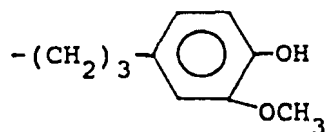
wobei A und R die oben dafür angegebene Bedeutung haben, g 0, 1 oder 2, n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest A je Molekül enthalten ist.

Vorzugsweise sind die bei den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organosiliciumverbindungen (1) Organopolysiloxane. Bevorzugt werden solche der Formel



wobei B, R, g, n und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben, bei den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Beispiel für Reste B sind solche der Formel



- 13 -

Beispiele für Basen (3), die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind Amine, wie Triethylamin, Triisooctylamin, Pyridin, Diethylamin, und Piperazin und anorganische Basen, wie Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Caesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Natriummethylat.

Stabilisatorzusätze können vorteilhaft sein; Verwendung können Radikalstopper, wie Phenothiazin, Methoxyphenol, butyliertes Hydroxytoluol, Kupfer oder Kupferverbindungen finden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden pro Mol Hydroxygruppe im Rest B der Organosiliciumverbindung (1) vorzugsweise 0,5 - 12 Mol (Meth)acrylsäurechlorid (2), bevorzugt 0,5 - 6 Mol (Meth)acrylsäurechlorid (2) und besonders bevorzugt 1 - 2 Mol (Meth)acrylsäurechlorid (2) verwendet. Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehenden Aminhydrochloride bzw. Salze werden durch Filtration entfernt.

Die Basen 3 werden vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß 0,5 bis 6 Mol, bevorzugt 1 bis 2 Mol pro Mol Hydroxygruppe im Rest B der Organosiliciumverbindung vorliegen.

Bei dem weiteren erfindungsgemäßen Verfahren werden pro Mol Hydroxygruppe im Rest B der Organosiliciumverbindung (1) vorzugsweise 0,5 - 12 Mol (Meth)acrylsäure, bevorzugt 0,5 - 6 Mol (Meth)acrylsäure und besonders bevorzugt 1 - 3 Mol (Meth)acrylsäure verwendet.

Als die Veresterung fördernde Katalysatoren (4) können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur

- 14 -

Förderung der Veresterung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren (4) handelt es sich vorzugsweise um Protonensäuren, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Phosphorsäure, Trifluormethansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, und sogenannte saure Erden, wie Tonsil und KSF/O.

Die Katalysatoren (4) werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (Meth)acrylsäure und Organosiliciumverbindung (1) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.) durchgeführt. Sie können aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner werden die erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur von 25 °C bis 150 °C, bevorzugt 25 °C bis 120 °C, besonders bevorzugt 25 °C bis 60 °C, durchgeführt.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden. Beispiele für inerte organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Octanisomere, Butylacetat und THF.

Weiterhin können bei den erfindungsgemäßen Verfahren nicht veresterte Hydroxygruppen der Organosiliciumverbindung (1) durch Vinylether unter Säurekatalyse oder durch Carboxylierungsmittel, wie Essigsäureanhydrid, Diketen, Dihdropyran weiter umgesetzt werden.

Von den nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten (Meth)acryloxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen wird vorzugsweise überschüssiges (Meth)acrylsäurechlorid (2) bzw. überschüssige



- 15 -

(Meth)acrylsäure, überschüssiges Carboxylierungsmittel sowie gegebenenfalls mitverwendetes inertes organisches Lösungsmittel vorzugsweise destillativ entfernt.

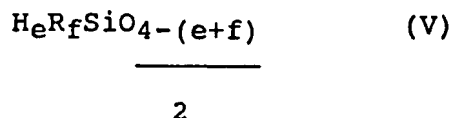
Verfahren zur Herstellung der bei den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organosiliciumverbindungen (1) sind in DE-A 15 95 789 (offengelegt 12. Februar 1970, K.W. Krautz, General Electric Company) bzw. in der korrespondierenden GB-A 1 175 266 beschrieben.

Die ungesättigten Hydroxyphenylkomponenten für die Herstellung der Organosiliciumverbindung (1) mit dem Rest B der Formel II durch eine Hydrosilylierungsreaktion in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren sind beispielsweise unter der Bezeichnung Eugenol (4-Allyl-2-methoxyphenol) bei der Fa. Haarmann & Reimer käuflich erwerblich und haben im Vergleich zu flüchtigen ungesättigten Alkoholen, wie Allylalkohol oder Propargylalkohol eine wesentlich geringere Toxizität. Eugenol im speziellen ist sogar für den Lebensmittelbereich zugelassen.

Die zusätzlich funktionalisierten Hydroxyphenylkomponenten für die Herstellung der Organosiliciumverbindung (1) mit dem Rest B der Formel II durch eine nukleophile Substitutionsreaktion sind beispielsweise unter der Bezeichnung Phloroglucin oder 3,5-Dihydroxybenzoesäure käuflich erwerblich und haben ebenfalls eine geringe Toxizität.

Für die Darstellung der Organosiliciumverbindung (1) mit dem Rest B der Formel II durch eine Hydrosilylierungsreaktion werden vorzugsweise Organosiliciumverbindungen mit mindestens einem Si-gebundenem Wasserstoff je Molekül der Formel

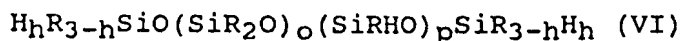
- 16 -



worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
 e 0 oder 1, durchschnittlich 0,01 bis 1,0,  
 f 0, 1, 2 oder 3 durchschnittlich 0,0 bis 3,0 und  
 die Summe e + f nicht größer als 3 ist, eingesetzt.

Die Organopolysiloxane mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom enthalten vorzugsweise mindestens 0,04 Gew.% bevorzugt 0,1 bis 1,6 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff und ihre durchschnittliche Viskosität beträgt vorzugsweise 5 bis 20 000 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25 °C, bevorzugt 10 bis 2 000 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25 °C, besonders bevorzugt 10 bis 500 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25 °C.

Bevorzugt werden als Organopolysiloxane mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül solche der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
 h 0, 1 oder 2, o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und  
 p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, verwendet.

Ungesättigte Hydroxyphenylverbindungen werden bei der Hydrosilylierungsreaktion vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß 1 bis 2 Mol, bevorzugt 1,05 bis 1,20 Mol, ungesättigte Hydroxyphenylverbindung je Grammatom Si-gebundener Wasserstoff in der Organosiliciumverbindung (V) vorliegt.

Bei der Hydrosilylierungsreaktion können als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische

- 17 -

Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren, sogenannte Hydrosilylierungskatalysatoren, die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z. B.  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldi-siloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethyldipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxidethylenplatin-(II)-dichlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-Platindichlorid, Gammapicolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin gemäß US-A 42 92 434, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin, oder Ammonium-Platinkomplexe gemäß EP-B 1 10 370.

Bei der Hydrosilylierungsreaktion wird der Katalysator vorzugsweise in Mengen von 2 bis 200 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in

Mengen von 5 bis 50 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht von ungesättigter Hydroxyphenylverbindung und Organosiliciumverbindung mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom, eingesetzt.

Die Hydrosilylierungsreaktion wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.) durchgeführt, sie kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird die Hydrosilylierungsreaktion vorzugsweise bei einer Temperatur von 25 °C bis 150 °C, bevorzugt 40 °C bis 100 °C, durchgeführt.

Bei der Hydrosilylierungsreaktion können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden, obwohl die Mitverwendung von inerten, organischen Lösungsmitteln nicht bevorzugt ist. Beispiele für inerte, organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Isophoron, Octanisomere, Butylacetat und Isopropanol.

Von den nach der Hydrosilylierungsreaktion hergestellten Hydroxyphenylgruppen enthaltenden Organosiliciumverbindungen (1) wird vorzugsweise überschüssige ungesättigte Hydroxyphenylverbindung sowie gegebenenfalls mitverwendetes inertes organisches Lösungsmittel destillativ entfernt.

Für die Darstellung der Organosiliciumverbindung (1) mit Rest B der Formel II durch eine nukleophile Substitutionsreaktion werden vorzugsweise Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Si-gebundenen Chloralkylgruppe je Molekül der Formel

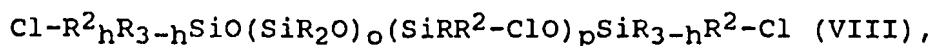
- 19 -



worin  $R^2$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
 $e$  0 oder 1, durchschnittlich 0.01 bis 1.0,  
 $f$  0, 1, 2 oder 3 durchschnittlich 0.0 bis 3.0  
 und die Summe  $e + f$  nicht größer als 3 ist, eingesetzt.

Die Organopolysiloxane mit mindestens einer Si-gebundener Chloralkylgruppe enthalten vorzugsweise mindestens 0.1 Gew.% bevorzugt 0.5 bis 7.0 Gew.% Chlor als Si-gebundene Chloralkylgruppen und ihre durchschnittliche Viskosität beträgt vorzugsweise 5 bis 20.000  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei 25°C, besonders bevorzugt 10 bis 500  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bei 25°C.

Bevorzugt werden als Organopolysiloxane mit mindestens einer Si-gebundenen Chloralkylgruppe je Molekül solche der Formel



wobei  $R$  und  $R^2$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
 $h$  0, 1 oder 2,  
 $o$  0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1.500 und  
 $p$  0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, verwendet.

Verfahren zum Herstellen der Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer Si-gebundenen Chloralkylgruppe je Molekül, auch von solchen der bevorzugten Art, sind allgemein bekannt und beispielsweise in US 3,346,405 (ausgegeben im Oktober 1967, R.V. Viventi, General Electric Company) beschrieben.

Substituierte Hydroxyphenylverbindungen werden bei der nukleophilen Substitutionsreaktion vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß 1 bis 2 Mol, bevorzugt 1.05 bis 1.2

- 20 -

Mol, substituierte Hydroxyphenylverbindung je Grammatom Si-alkyl-gebundenem Chlor in der Organosiliciumverbindung (VII) bzw. (VIII) vorliegt.

Als bei der nukleophilen Substitution auftretender Chlorwasserstoff neutralisierende Basen werden Amine, wie Triethylamin, Triisooctylamin, Pyridin, Diethylamin, Piperazin und anorganische Basen, wie Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Caesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Natriummethylat, verwendet.

Die Basen werden vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß 1 bis 2 Mol, bevorzugt 1.0 bis 1.3 Mol, je Grammatom Si-alkyl-gebundenem Chlor in der Organosiliciumverbindung (VII) bzw. (VIII) vorliegen. Überschüssige Base kann gegebenenfalls nach der Umsetzung mit Säuren neutralisiert werden.

Die nukleophile Substitutionsreaktion wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1.020 hPa (abs.) durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird die nukleophile Substitutionsreaktion vorzugsweise bei einer Temperatur von 70°C bis 150°C, bevorzugt 80°C bis 125°C, durchgeführt.

Bei der nukleophilen Substitutionsreaktion können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden. Beispiele für inerte, organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Isophoron, Butylacetat, 1,4-Dioxan, Isopropanol, Glykolmonomethylether, Diethoxyethan und Acetonitril.

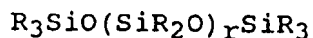
Von den nach der nukleophilen Substitutionsreaktion hergestellten Hydroxyphenylgruppen enthaltenden

- 21 -

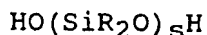
Organosiliciumverbindungen (1) werden vorzugsweise überschüssige substituierte Hydroxyphenylverbindung sowie gegebenenfalls mitverwendetes inertes organisches Lösungsmittel destillativ oder nach bekannten Methoden entfernt.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen (Meth)acryloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxane können mit Organopolysiloxanen (5) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständigen Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten equilibriert werden.

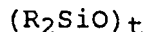
Vorzugsweise werden als lineare, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisende Organopolysiloxane solche der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und r 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist, als lineare, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Organopolysiloxane solche der Formel

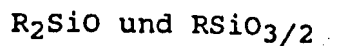


wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und s eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist, als cyclische Organopolysiloxane solche der Formel



- 22 -

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und t eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist, und als Mischpolymerisate solche aus Einheiten der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, eingesetzt.

Die Mengenverhältnisse der bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxane (5) und (Meth)acryloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxane werden lediglich durch den gewünschten Anteil der (Meth)-acryloxygruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung erzeugten Organopolysiloxanen und durch die gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

Bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung werden vorzugsweise saure Katalysatoren, welche die Equilibrierung fördern, eingesetzt. Beispiele für solche Katalysatoren sind Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansäure, Phosphornitridchloride und unter den Reaktionsbedingungen feste, saure Katalysatoren, wie säureaktivierte Bleicherde, saure Zeolithe, sulfonierte Kohle und sulfoniertes Styrol-Divinylbenzol-Mischpolymerisat. Bevorzugt sind Phosphornitridchloride. Phosphornitridchloride werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 1000 Gew.-ppm (= Teile je Million), insbesondere 50 bis 200 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Organosiliciumverbindungen, verwendet. Die Verwendung basischer Equilibrierungskatalysatoren ist zwar möglich, jedoch nicht bevorzugt.

Die gegebenenfalls durchgeführte Equilibrierung wird vorzugsweise bei 80 °C bis 150 °C und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt.



- 23 -

Falls erwünscht, können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden. Das Equilibrieren wird vorzugsweise in 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweils eingesetzten Organosiliciumverbindungen, in mit Wasser nicht mischbarem Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt.

Vor dem Aufarbeiten des bei dem Equilibrieren erhaltenen Gemisches kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren können absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen (Meth)acryloxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen zeichnen sich durch ihren geringen SiOC-Gehalt, ihren feinen aromatischen Geruch, ihre Transparenz und ihre geringe Verfärbung aus. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Hydroxyphenylgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen (1) mit (Meth)acrylsäurechlorid (2) bei niedrigen Temperaturen ohne Gefahr der thermischen Polymerisation der (Meth)acrylatgruppen mit kurzen Reaktionszeiten ohne Verfärbung umgesetzt werden. Die schonenden Bedingungen erlauben einen niedrigen Gehalt an Stabilisatorzusätzen, die, was dem Fachmann bekannt ist, bei der photochemischen Vernetzung oftmals zu Inhibierungsphänomenen Anlaß geben.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin durch Bestrahlung mit Licht vernetzbare Zusammensetzungen enthaltend

(A) (Meth)acryloxygruppen aufweisende Organopolysiloxane und

(B) Photoinitiatoren und/oder Photosensibilisatoren.

Die durch Bestrahlung mit Licht vernetzbaren Zusammensetzungen werden zur Herstellung von Überzügen verwendet.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen (Meth)acryloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxane durch Ultraviolettlicht vernetzt, wobei solches mit Wellenlängen im Bereich von 200 bis 400 nm bevorzugt ist. Das Ultraviolettlicht kann, z. B. in Xenon-, Quecksilbernieder-, Quecksilbermittel- oder Quecksilberhochdrucklampen, erzeugt werden. Zur Vernetzung durch Licht ist auch solches mit einer Wellenlänge von 400 bis 600 nm, also sogenanntes "Halogenlicht", geeignet.

Bei den zur Vernetzung der erfindungsgemäßen Organopolysiloxanen geeigneten Energiequellen kann es sich aber auch um Röntgen-, Gamma- oder Elektronenstrahlen oder um gleichzeitige Anwendung von mindestens zwei verschiedenen Arten solcher Strahlen handeln. Zusätzlich zu der energiereichen Strahlung kann Wärmezufuhr, einschließlich Wärmezufuhr mittels Infrarotlicht, angewendet werden. Eine solche Wärmezufuhr ist jedoch keineswegs erforderlich und vorzugsweise unterbleibt sie, um den Aufwand für Energie zu verringern.

Geeignete Photoinitiatoren und/oder Photosensibilisatoren sind gegebenenfalls substituierte Acetophenone, Propiophenone, Benzophenone, Anthrachinone, Benzile, Carbazole, Xanthone, Thioxanthone, Fluorene, Fluorenone, Benzoine, Naphthalinsulfonsäuren, Benzaldehyde und Zimtsäuren.

Beispiele hierfür sind Fluorenol, Fluoren, Carbazol; Acetophenon; substituierte Acetophenone, wie 3-Methylacetophenon, 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 4-Methylacetophenon, 3-Bromacetophenon, 4-Allylacetophenon, p-Diacetylbenzol, p-tert.-Butyltrichloracetophenon; Propiophenon; substituierte Propiophenone, wie 1-[4-(Methylthio)phenyl]-2-morpholinpropanon-1, Benzophenon; substituierte Benzophenone, wie Mich-

- 25 -

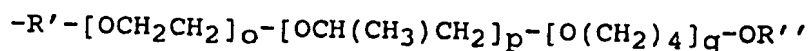
lers Keton, 3-Methoxybenzophenon, 4,4'-Dimethylaminobenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4-Chlor-4'-benzylbenzophenon; Xanthon; substituierte Xanthone, wie 3-Chlorxanthon, 3,9-Dichlorxanthon, 3-Chlor-8-nonylxanthon; Thioxanthon; substituierte Thioxanthone, wie Isopropylthioxanthon; Anthrachinon; substituierte Anthrachinone, wie Chloranthrachinon und Anthrachino-1,5-disulfonsäuredinatriumsalz; Benzoin; substituierte Benzoin, wie Benzoinmethylether; Benzil; 2-Naphthalinsulfonylchlorid; Benzaldehyd; Zimtsäure. Besonders bevorzugt sind 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butan-1-on, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl-phosphinoxid, Benzoinalkylether, 2,2-Dialkoxy-1-phenyl-ethanone, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on.

Photoinitiatoren und/oder Photosensibilisatoren sind in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zu vernetzenden Organopolysiloxane, eingesetzt.

Beispiele für Oberflächen, auf welche die erfindungsgemäßen Überzüge aufgebracht werden können, sind diejenigen von Papier, Holz, Kork, Kunststofffolien, z. B. Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, keramischen Gegenständen, Glas, einschließlich Glasfasern, Metallen, Pappen, einschließlich solcher aus Asbest, und von gewebtem und ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen organischen Fasern. Anwendung finden die erfindungsgemäßen Überzüge beispielsweise in der Trennpapierbeschichtung.

Das Auftragen der erfindungsgemäßen durch Bestrahlung mit Licht vernetzbaren Zusammensetzungen auf die zu überziehen- den Oberflächen kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach be- kannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Strei- chen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B. mittels ei- ner Offsetgravurüberzugsvorrichtung, Messer- oder Rakelbe- schichtung.

Die erfindungsgemäßen (Meth)acryloxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, insbesondere (Meth)acryloxygruppen aufweisende Organopolysiloxane, die als Rest R einen Oxyalkylenrest der Formel



wobei R', R'', o, p und q die oben dafür angegebene Bedeutung haben, enthalten, finden als Lackadditiv oder -intermediat Verwendung.

Beispiel 1:

a) Eine Lösung von 47.2 g Eugenol (0.288 mol) in 104.7 g Isopropanol wurde mit 2.1 g (0.020 mol) Natriumcarbonat versetzt und unter Stickstoffinertisierung auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 3.490 ml (10 ppm Platin) eines Hexachloroplatinsäure-Katalysators in Isopropanol zugegeben. Anschließend wurden im Verlauf von 30 Minuten 1000 g (0.250 mol SiH) eines Polydimethylsiloxans mit seitenständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen und einer Viskosität von 282 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C zudosiert und das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 90°C gerührt. Danach wurden flüchtige Bestandteile bei 120°C und einem Vakuum von 5 mbar entfernt. Nach Abkühlung und

- 27 -

anschließender Filtration erhielt man ein bräunliches, klares Öl mit einer Viskosität von 430 mm<sup>2</sup>/s und einer Hydroxylzahl von 14.97 mg KOH/g. Ausbeute: 89.6 % (d. Th.) (VS I)

b) 40,0 g (0,01069 mol Hydroxygruppen) VS I, dessen Herstellung oben unter a) beschrieben ist, 50,0 g (0,6934 mol) Tetrahydrofuran und 1,993 g (0,01069 mol) Kaliumhydroxid (30 Gew.-% in Methanol) werden bei Raumtemperatur unter Schutzgas vorgelegt und 10 Minuten bei 30°C gerührt. Dann wird auf 40°C geheizt und werden 1,258 g (0,01399 mol) Acrylsäurechlorid langsam zugetropft, so daß eine Temperatur von 43°C nicht überschritten wird. Danach wird 30 Minuten bei 40 °C gerührt und nach dem Abkühlen filtriert. Im Vakuum wird bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz eingeeengt. Man erhält 38,65 g (95,25 % der Theorie) eines klaren schwach gelben Öles (AS I).

#### Beispiel 2:

a) Eine Lösung von 292.3 g Eugenol (1.780 mol) in 149.2 g Isopropanol wurde mit 3.0 g (0.028 mol) Natriumcarbonat versetzt und unter Stickstoffinertisierung auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 4.973 ml (10 ppm Platin) eines Hexachloroplatinsäure-Katalysators in Isopropanol zugegeben. Anschließend wurden im Verlauf von 30 Minuten 1200 g (1.548 mol SiH) eines Polydimethylsiloxans mit seitenständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen und einer Viskosität von 67 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C zudosiert und das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 90°C gerührt. Danach wurden flüchtige Bestandteile bei 120°C und einem Vakuum von 5 mbar entfernt. Nach Abkühlung und anschließender Filtration erhielt man ein bräunliches, klares Öl mit einer Viskosität von 760 mm<sup>2</sup>/s und einer

- 28 -

Hydroxylzahl von 58.25 mg KOH/g. Ausbeute: 67.9 % (d. Th.)  
(VS II)

b) 60,0 g (0,06389 mol Hydroxygruppen) VS II, dessen Herstellung oben unter a) beschrieben ist, 300,0 g (4,16 mol) Tetrahydrofuran und 11,91 g (0,06389 mol) Kaliumhydroxid (30 Gew.-% in Methanol) werden bei Raumtemperatur unter Schutzgas vorgelegt. 8,67 g (0,0958 mol) Acrylsäurechlorid werden langsam zugetropft und die Lösung 10 Minuten bei 66 °C unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen und anschließender Filtration wird im Vakuum bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz eingeengt. Man erhält 60,55 g (95,43% der Theorie) eines hellgelben Öles (AS II).

Beispiel 3:

a) Eine Lösung von 64.0 g Eugenol (0.390 mol) in 75.5 g Isopropanol wurde mit 1.5 g (0.014 mol) Natriumcarbonat versetzt und unter Stickstoffinertisierung auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 2.516 ml (10 ppm Platin) eines Hexachloroplatinsäure-Katalysators in Isopropanol zugegeben. Anschließend wurden im Verlauf von 30 Minuten 691.2 g (0.339 mol SiH) eines Polydimethylsiloxans mit seitenständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen und einer Viskosität von 68,3 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C zudosiert und das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 90°C gerührt. Danach wurden flüchtige Bestandteile bei 120°C und einem Vakuum von 5 mbar entfernt. Nach Abkühlung und anschließender Filtration erhielt man ein bräunliches, klares Öl mit einer Viskosität von 205 mm<sup>2</sup>/g und einer Hydroxylzahl von 27.29 mg KOH/g. Ausbeute: 78.8 % (d. Th.)  
(VS III)

b) 40,0 g (0,01710 mol Hydroxygruppen) VS III, dessen Herstellung oben unter a) beschrieben ist, 20,0 g

- 29 -

(0,2774mol) Tetrahydrofuran und 3,84 g (0,01710mol) Kaliumhydroxid (25 Gew.-% in Methanol) werden bei Raumtemperatur unter Schutzgas vorgelegt und 10 Minuten bei 30°C gerührt. Dann wird auf 40°C geheizt und 2,012 g (0,02233mol) Acrylsäurechlorid langsam zugetropft, so daß die Temperatur von 43°C nicht überschritten wird. Anschließend wird eine Stunde bei 40 °C gerührt und nach dem Abkühlen filtriert. Im Vakuum wird bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz eingeengt. Man erhält 38,06 g (93,01 % der Theorie) eines klaren gelben Öles. 35,61 g des erhaltenen Produkts werden mit 0,256 g (0,003045 mol) Dihydropyran, 100,76 µl (0,52 10<sup>-5</sup> mol) p.-Toluolsulfonsäure (1 Gew.-% in Tetrahydrofuran) und 5,0 g (0,06934 mol) Tetrahydrofuran versetzt und bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt. Dann werden 524,05 µl (0,52 10<sup>-5</sup> mol) Dimethylethanolamin (0,1 Gew.-% in Tetrahydrofuran) zugegeben und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und anschließend im Vakuum bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz eingeengt. Man erhält 34,44 g (96,71 % der Theorie) eines klaren leicht gelben Öles (AS III).

#### Beispiel 4:

a) Eine Lösung von 96.3 g Eugenol (0.587 mol) in 109.6 g Isopropanol wurde mit 2.2 g (0.021 mol) Natriumcarbonat versetzt und unter Stickstoffinertisierung auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 3.653 ml (10 ppm Platin) eines Hexachloroplatinsäure-Katalysators in Isopropanol zugegeben. Anschließend wurden im Verlauf von 30 Minuten 1000 g (0.510 mol SiH) eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 58 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C zudosiert und das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 90°C gerührt. Danach wurden flüchtige Bestandteile bei 120°C und einem Vakuum von 5 mbar entfernt. Nach Abkühlung und anschließender

- 30 -

Filtration erhielt man ein bräunliches, klares Öl mit einer Viskosität von 105 mm<sup>2</sup>/g und einer Hydroxylzahl von 30.14 mg KOH/g. Ausbeute: 86.4 % (d. Th.) (VS IV)

b) 20,0 g (0,01079 mol Hydroxygruppen) VS IV, dessen Herstellung oben unter a) beschrieben ist, 40,0 g (0,5547 mol) Tetrahydrofuran und 2,011 g (0,01079 mol) Kaliumhydroxid (30 Gew.-% in Methanol) werden unter Schutzgas vorgelegt und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. 1,27 g (0,01403 mol) Acrylsäurechlorid werden langsam zugetropft, so daß die Temperatur von 43°C nicht überschritten wird. Anschließend wird die Temperatur von ca. 35°C 30 Minuten gehalten und nach dem Abkühlen und Filtrieren im Vakuum bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz eingeengt. Man erhält 18,95 g (92,08 % der Theorie) eines fast farblosen Öles (AS IV).

#### Beispiel 5:

a) Eine Lösung von 283.2 g Eugenol (1.725 mol) in 103.3 g Isopropanol wurde mit 2.1 g (0.020 mol) Natriumcarbonat versetzt und unter Stickstoffinertisierung auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 3.282 ml (10 ppm Platin) eines Hexachloroplatinsäure-Katalysators in Isopropanol zugegeben. Anschließend wurden im Verlauf von 30 Minuten 750 g (1.500 mol SiH) eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 7,8 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C zudosiert und das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 90°C gerührt. Danach wurden flüchtige Bestandteile bei 120°C und einem Vakuum von 5 mbar entfernt. Nach Abkühlung und anschließender Filtration erhielt man ein bräunliches, klares Öl mit einer Viskosität von 61 mm<sup>2</sup>/g und einer Hydroxylzahl von 88.45 mg KOH/g. Ausbeute: 86.4 % (d. Th.) (VS V)



- 31 -

b) 886,0 g (1,4072 mol Hydroxygruppen) VS V, dessen Herstellung oben unter a) beschrieben ist und 886,0 g (12,29 mol) Tetrahydrofuran werden unter Rühren und Schutzgas mit 266,08 g (1,4776 mol) Natriummethylat (30 Gew.-% in Methanol) versetzt und danach 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. 165,58g (1,8294 mol) Acrylsäurechlorid werden langsam zugetropft, so daß die Temperatur von 43°C nicht überschritten wird. Anschließend wird zwei Stunden bei 30 °C gerührt und nach dem Abkühlen und Filtrieren im Vakuum bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz eingeengt. Man erhält 783,9 g (81,48 % der Theorie) eines schwach orange-gelben klaren Öles (AS V).

Beispiel 6:

2 g AS IV, dessen Herstellung in Beispiel 4b beschrieben ist, wird mit 0,06 g ( $3,65 \times 10^{-4}$  mol) des Photosensibilisators mit dem Handelsnamen Darocure 1173 gemischt und mit einem Rakel in 2 µm Schichtdicke auf eine Polyethylenfolie aufgetragen. Durch Bestrahlung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe mit einer Leistung von 80 mW/cm in Abstand von 10 cm unter Stickstoffatmosphäre wird das Polymer in 2 Sekunden vernetzt. Die Oberfläche des Überzuges ist klebfrei.

Beispiel 7:

2 g AS V, dessen Herstellung in Beispiel 5b beschrieben ist, wird mit 0,06 g ( $3,65 \times 10^{-4}$  mol) des Photosensibilisators mit dem Handelsnamen Darocure 1173 (käuflich erwerblich bei der Fa. Ciba-Geigy) gemischt und mit einem Rakel in 20 µm Schichtdicke auf eine Polyethylenfolie aufgetragen. Durch Bestrahlung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe mit einer Leistung von 80 mW/cm im Abstand von 10 cm unter

- 32 -

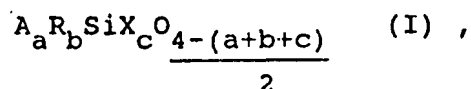
Stickstoffatmosphäre wird das Polymer in 2 Sekunden vernetzt. Die Oberfläche des Überzuges ist klebfrei.

Beispiel 8:

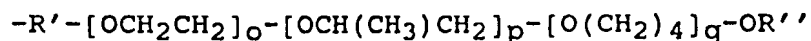
2 g AS I, dessen Herstellung in Beispiel 1b beschrieben ist, wird mit 0,06 g ( $2,0 \times 10^{-4}$  mol) des Photosensibilisators mit dem Handelsnamen Irgacure 369 (käuflich erwerblich bei der Fa. Ciba Geigy) in 0,5 g Toluol gemischt und mit einem Rakel in 20  $\mu\text{m}$  Schichtdicke auf ein Papier mit dem Handelsnamen Bosso Buxil aufgetragen. Durch Bestrahlung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe mit einer Leistung von 80 mW/cm im Abstand von 10 cm unter Stickstoffatmosphäre wird das Polymer in einer Sekunde vernetzt. Die Oberfläche des Überzuges ist klebfrei.

## Patentansprüche

1. (Meth)acryloxygruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen mit Einheiten der Formel



wobei R gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest oder einen Rest der Formel



bedeutet, wobei

R' ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

R'' ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest oder ein Rest der Formel

$-\text{CO}-\text{R}'''$  ist, wobei R''' ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest ist,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100,

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 und

q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist,

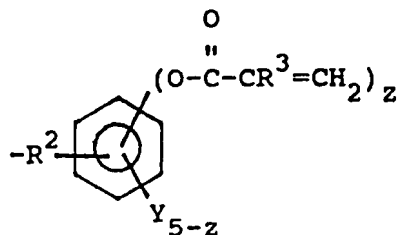
mit der Maßgabe, daß die Summe  $o+p+q > 0$  ist,

X gleich oder verschieden ist, ein Chloratom oder ein Rest der Formel  $-\text{OR}^1$  ist,

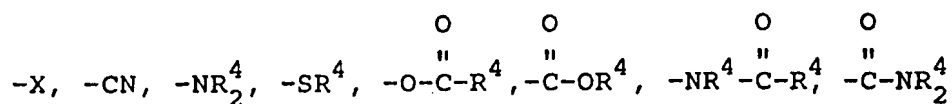
wobei  $\text{R}^1$  einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann, bedeutet,

- 34 -

- a 0 oder 1,  
 b 0, 1, 2 oder 3,  
 c 0, 1, 2 oder 3  
 und die Summe  $a+b+c \leq 4$  ist und  
 A ein Rest der Formel

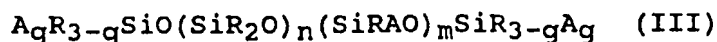


ist, wobei  $z$  1, 2, 3, 4 oder 5,  
 $R^2$  einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest, der gegebenenfalls Ether-, Amin-, Sulfid-, Ester-, Amid-, Harnstoff- und Urethangruppen enthalten kann,  
 $R^3$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und  
 $Y$  gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

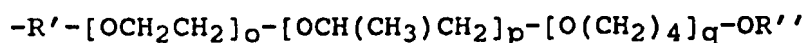


oder  $-NO_2$  bedeutet, wobei  $X$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat und  $R^4$  die Bedeutung von  $R$  hat, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest  $A$  je Molekül enthalten ist.

2. (Meth)acryloxygruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Organopolysiloxane der Formel



sind, wobei R gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest oder einen Rest der Formel



bedeutet, wobei

R' ein linearer oder verzweigter Alkylenrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

R'' ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest oder ein Rest der Formel  $-CO-R'''$  ist, wobei R''' ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest ist,

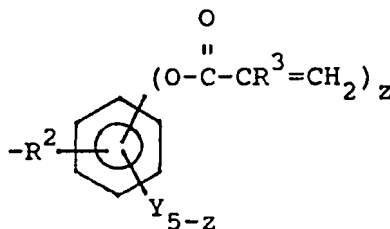
o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100,

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 und

q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe  $o+p+q > 0$  ist,

A ein Rest der Formel

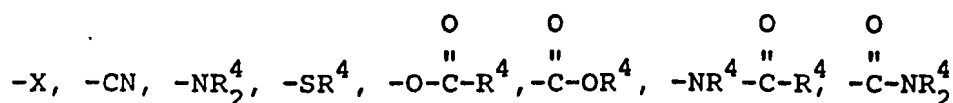


ist, wobei z 1, 2, 3, 4 oder 5,

R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest, der gegebenenfalls Ether-, Amin-, Sulfid-, Ester-, Amid-, Harnstoff- und Urethangruppen enthalten kann,

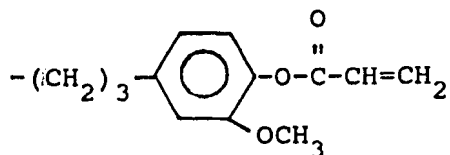
- 36 -

$R^3$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und  
 $Y$  gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder  
 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6  
 Kohlenstoffatom(en) je Rest,



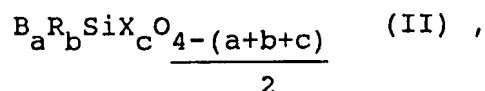
oder  $-NO_2$  bedeutet, wobei  $X$  die oben dafür angegebene  
 Bedeutung hat und  $R^4$  die Bedeutung von  $R$  hat,  
 mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest  $A$  je Molekül  
 enthalten ist.

3. (Meth)acryloxygruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $A$  ein Rest der Formel



ist.

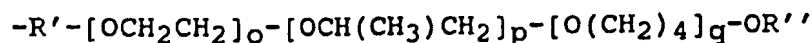
4. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acryloxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß Organosiliciumverbindungen (1) mit Einheiten der Formel



wobei  $R$  gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1

- 37 -

bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest oder  
einen Rest der Formel



bedeutet, wobei

R' ein linearer oder verzweigter Alkylenrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

R'' ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest oder ein Rest der Formel

-CO-R''' ist, wobei R''' ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest ist,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100,

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 und

q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe  $o+p+q > 0$  ist,

X gleich oder verschieden ist, ein Chloratom oder ein Rest der Formel  $-OR^1$  ist,

wobei  $R^1$  einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann, bedeutet,

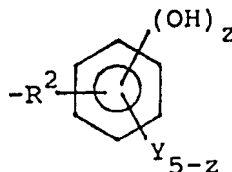
a 0 oder 1,

b 0, 1, 2 oder 3,

c 0, 1, 2 oder 3

und die Summe  $a+b+c \leq 4$  ist und

B ein Rest der Formel

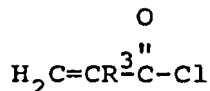


- 38 -

ist, wobei  $z$  1, 2, 3, 4 oder 5,  
 $R^2$  einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis  
 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest, der gegebenenfalls  
 Ether-, Amin-, Sulfid-, Ester-, Amid-, Harnstoff- und  
 Urethangruppen enthalten kann,  
 $Y$  gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder  
 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6  
 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

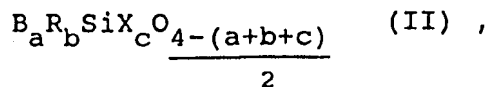
$$\begin{array}{ccccccc} & & O & & O & & O & & O \\ & & || & & || & & || & & || \\ -X, & -CN, & -NR_2^4, & -SR^4, & -O-C-R^4, & -C-OR^4, & -NR^4-C-R^4, & -C-NR_2^4 \end{array}$$

oder  $-NO_2$  bedeutet, wobei  $X$  die oben dafür angegebene  
 Bedeutung hat und  $R^4$  die Bedeutung von  $R$  hat,  
 mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest  $B$  je Molekül  
 enthalten ist,  
 mit (Meth)acrylsäurechlorid (2) der Formel



wobei  $R^3$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest ist,  
 in Gegenwart von Basen (3) umgesetzt werden.

5. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acryloxygruppen auf-  
 weisenden Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 1, 2  
 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
 Organosiliciumverbindungen (1) mit Einheiten der Formel

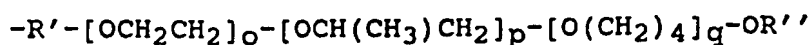


wobei  $R$  gleich oder verschieden ist, einen einwertigen,  
 gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1  
 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest oder



- 39 -

einen Rest der Formel



bedeutet, wobei

R' ein linearer oder verzweigter Alkylenrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

R'' ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest oder ein Rest der Formel

$-CO-R'''$  ist, wobei R''' ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest ist,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100,

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 und

q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe  $o+p+q > 0$  ist,

X gleich oder verschieden ist, ein Chloratom oder ein Rest der Formel  $-OR^1$  ist,

wobei R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann, bedeutet,

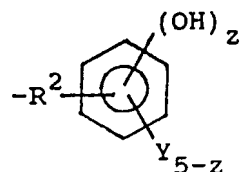
a 0 oder 1,

b 0, 1, 2 oder 3,

c 0, 1, 2 oder 3

und die Summe  $a+b+c \leq 4$  ist und

B ein Rest der Formel

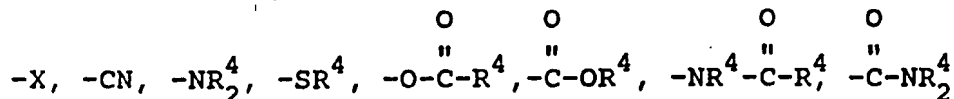


ist, wobei z 1, 2, 3, 4 oder 5,

R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest, der gegebenenfalls

- 40 -

Ether-, Amin-, Sulfid-, Ester-, Amid-, Harnstoff- und Urethangruppen enthalten kann,  
 Y gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest,



oder  $-NO_2$  bedeutet, wobei X die oben dafür angegebene Bedeutung hat und  $R^4$  die Bedeutung von R hat, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest B je Molekül enthalten ist,  
 mit (Meth)acrylsäure in Gegenwart von sauren Katalysatoren (4) verestert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die so erhaltenen (Meth)acryloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxane mit Vinylethern unter Säurekatalyse oder mit Carboxylierungsmittel umgesetzt werden.
7. Durch Bestrahlung mit Licht vernetzbare Zusammensetzungen enthaltend
  - (A) (Meth)acryloxygruppen aufweisende Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 und
  - (B) Photoinitiatoren und/oder Photosensibilisatoren.
8. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 7 zur Herstellung von Überzügen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 1/EP 96/03036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08G77/38 C09D183/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 348 454 (ECKBERG RICHARD P) 7 September 1982 see claims 1,5,9	1
A	US,A,5 272 013 (RALEIGH WILLIAM J ET AL) 21 December 1993 see claim 1	1
A	GB,A,1 175 266 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 23 December 1969 see claims 1,9 see page 3, line 11 - line 15	1
A	EP,A,0 656 386 (DOW CORNING TORAY SILICONE) 7 June 1995 see claims 1,4	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 November 1996

Date of mailing of the international search report

14.11.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 96/03036

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 355 381 (GEN ELECTRIC) 28 February 1990 see claims 1,3 ---	1
A	US,A,4 294 974 (LEBOEUF ALBERT R) 13 October 1981 see claim 1 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03036

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4348454	07-09-82	NONE	
US-A-5272013	21-12-93	EP-A- 0585046 JP-A- 6184310 US-A- 5541278	02-03-94 05-07-94 30-07-96
GB-A-1175266	23-12-69	DE-A- 1595789 FR-A- 1507429	12-02-70 06-03-68
EP-A-0656386	07-06-95	JP-A- 7149905	13-06-95
EP-A-0355381	28-02-90	US-A- 4952657 AU-A- 3808889 CA-A- 1330135 DE-D- 68912024 DE-T- 68912024 ES-T- 2061817 JP-A- 2086627 JP-B- 6055816 US-A- 5138012	28-08-90 01-02-90 07-06-94 17-02-94 16-06-94 16-12-94 27-03-90 27-07-94 11-08-92
US-A-4294974	13-10-81	US-A- 4261875 CA-A- 1156248 DE-A- 3003300 FR-A- 2447942 GB-A,B 2040975 JP-A- 55108881	14-04-81 01-11-83 07-08-80 29-08-80 03-09-80 21-08-80

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC, / EP 96/03036

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08G77/38 C09D183/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 348 454 (ECKBERG RICHARD P) 7.September 1982 siehe Ansprüche 1,5,9 ---	1
A	US,A,5 272 013 (RALEIGH WILLIAM J ET AL) 21.Dezember 1993 siehe Anspruch 1 ---	1
A	GB,A,1 175 266 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 23.Dezember 1969 siehe Ansprüche 1,9 siehe Seite 3, Zeile 11 - Zeile 15 ---	1
A	EP,A,0 656 386 (DOW CORNING TORAY SILICONE) 7.Juni 1995 siehe Ansprüche 1,4 --- -/--	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* "&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. November 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. 11. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 96/03036

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 355 381 (GEN ELECTRIC) 28.Februar 1990 siehe Ansprüche 1,3 ---	1
A	US,A,4 294 974 (LEBOEUF ALBERT R) 13.Oktober 1981 siehe Anspruch 1 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 96/03036

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4348454	07-09-82	KEINE	
US-A-5272013	21-12-93	EP-A- 0585046	02-03-94
		JP-A- 6184310	05-07-94
		US-A- 5541278	30-07-96
GB-A-1175266	23-12-69	DE-A- 1595789	12-02-70
		FR-A- 1507429	06-03-68
EP-A-0656386	07-06-95	JP-A- 7149905	13-06-95
EP-A-0355381	28-02-90	US-A- 4952657	28-08-90
		AU-A- 3808889	01-02-90
		CA-A- 1330135	07-06-94
		DE-D- 68912024	17-02-94
		DE-T- 68912024	16-06-94
		ES-T- 2061817	16-12-94
		JP-A- 2086627	27-03-90
		JP-B- 6055816	27-07-94
		US-A- 5138012	11-08-92
US-A-4294974	13-10-81	US-A- 4261875	14-04-81
		CA-A- 1156248	01-11-83
		DE-A- 3003300	07-08-80
		FR-A- 2447942	29-08-80
		GB-A, B 2040975	03-09-80
		JP-A- 55108881	21-08-80